

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/000016

06.1.2004

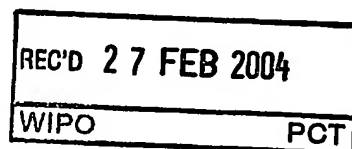
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-000522
[ST. 10/C]: [JP2003-000522]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

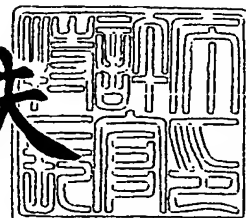


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3008882

【書類名】 特許願
【整理番号】 A21734J
【提出日】 平成15年 1月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 1/04
G02B 6/18
C07D251/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 保田 貴康

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 波多野 成児

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205141

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

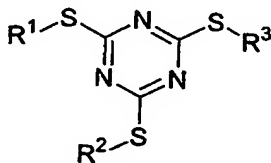
【発明の名称】 光学材料、光学部材用重合性組成物およびそれを用いた光学部材ならびにチオ化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマーからなるマトリクス材料中に下記一般式 (1) または (2) で表される化合物を少なくとも 1 種含有する光学材料。

一般式 (1)

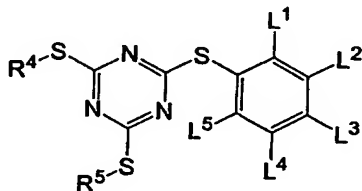
【化 1】



(式中、R¹、R²およびR³はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

一般式 (2)

【化 2】



(式中、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表し、L¹～L⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基を表すが、少なくとも 2 つはハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基である。)

【請求項 2】 重合性モノマー、および前記重合性モノマーと異なる屈折率を有する化合物を含む光学部材用重合性組成物であって、前記重合性モノマーと異なる屈折率を有する化合物が上記一般式 (1) または (2) で表される化合物であ

る光学部材用重合性組成物。

【請求項 3】 ポリマー光ファイバ用の材料である請求項 1 に記載の光学材料。

【請求項 4】 請求項 2 に記載の光学部材用重合性組成物を重合して、屈折率の大きさに分布を有する屈折率分布領域を形成してなる光学部材。

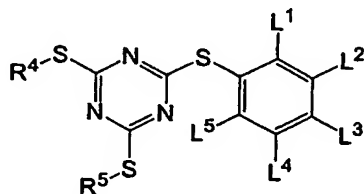
【請求項 5】 前記屈折率分布領域が、屈折率の大きさが断面の中央から外側に向かって変化する領域である請求項 4 に記載の光学部材。

【請求項 6】 請求項 4 または 5 に記載の光学部材を延伸してなる光ファイバ。

【請求項 7】 下記一般式 (2) で表されるチオ化合物。

一般式 (2)

【化 3】

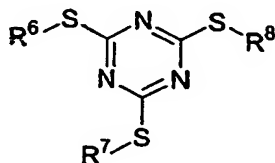


(式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 $L^1 \sim L^5$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基を表すが、少なくとも2つはハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基である。)

【請求項 8】 下記一般式 (3) で表されるチオ化合物。

一般式 (3)

【化 4】



(式中、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい分岐鎖状のアルキル基を表す。)

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、光学部材の作製に用いられる重合性組成物、ならびにそれを用いて作製された屈折率分布型光学部材、ならびに屈折率調整剤として有用な新規なチオ化合物の技術分野に属する。

【0002】**【従来の技術】**

プラスチック光学部材は、同一の構造を有する石英系の光学部材と比較して、製造および加工が容易であること、および低価格であること等の利点があり、近年、光ファイバおよび光レンズ、光導波路など種々の応用が試みられている。特にこれら光学部材の中でも、プラスチック光ファイバは、素線が全てプラスチックで構成されているため、伝送損失が石英系と比較してやや大きいという短所を有するものの、良好な可撓性を有し、軽量で、加工性がよく、石英系光ファイバと比較して、口径の大きいファイバとして製造し易く、さらに低コストに製造可能であるという長所を有する。従って、伝送損失の大きさが問題とならない程度の短距離用の光通信伝送媒体として種々検討されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

プラスチック光ファイバは、一般的には、重合体をマトリックスとする有機化合物からなる芯（本明細書において「コア部」と称する）とコア部と屈折率が異なる（一般的には低屈折率の）有機化合物からなる外殻（本明細書において「クラッド部」と称する）とから構成される。特に、中心から外側に向かって屈折率の大きさに分布を有するコア部を備えた屈折率分布型プラスチック光ファイバは、伝送する光信号の帯域を大きくすることが可能なため、高い伝送容量を有する光ファイバとして最近注目されている。この様な屈折率分布型光学部材の製法の一つに、界面ゲル重合を利用して、光学部材母材（本明細書において、「プリフォーム」と称する）を作製し、その後、前記プリフォームを延伸する方法が提案されている（例えば、非特許文献2参照）。

【0004】

【非特許文献1】

POFコンソーシアム編「プラスチック光ファイバ」共立出版、1997年、
第1～8頁

【非特許文献2】

POFコンソーシアム編「プラスチック光ファイバ」共立出版、1997年、
第66～72頁

【非特許文献3】

Polymer Journal 28巻272～275頁

【特許文献1】

国際公開WO93/08488号公報

【特許文献2】

特開2002-236222号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、光伝送体には、前述した様に、伝送損失が小さく、且つ伝送帯域が広いことが要求される。特に後者の帯域を広くするためには光学部材に屈折率分布をつける必要があるが、単に分布をつければよいというものではなく、所望の屈折率分布に制御する必要がある（例えば非特許文献3参照）、さらに、コア中心部位とコア外周部位との屈折率差も十分に確保する必要がある。そのために、コア部にはマトリックスの材料のみならず、マトリックス材料とは屈折率の異なる化合物（屈折率上昇剤あるいはドーパントと称される。それらは重合性であっても非重合性であってもよい化合物である）を添加することがしばしば行われる。この屈折率上昇剤としては、これまで種々提案されている（例えば特許文献1参照）。屈折率上昇剤を利用することによって、上記光学特性をある程度満足する光伝送体を得られるが、実際には光伝送体は、種々の環境条件で使用されるので、上記光学特性のみならず、種々の環境に耐え得る機械的特性および耐熱性も要求される。さらに上記光学特性を初期条件で満たしているのみならず、実用時には外力等が加わることも想定されるので、曲げ等の変形が起こった際にも、上

記光学特性を維持することが求められる。そうした中で、これまでに、耐熱性の改善されたドーパントとして芳香族スルフィド化合物が提案されているが（特許文献 2 参照）、伝送光の波長が 850 nm の場合、芳香族 C-H 伸縮振動低倍音吸収が損失を大きく悪化させる原因となる。

以上のように、光学特性、機械特性ならびに耐熱特性の全てについて実用上十分な特性を有する光伝送体は未だ提供されていないのが実状である。

【0006】

本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、光伝送損失が小さく、且つ耐熱性が高い光学部材を作製可能な光学部材用重合性組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、光伝送損失が小さく、且つ耐熱性が高い光学部材を提供することを課題とする。また、本発明は、光学部材に利用される屈折率上昇剤として有用な新規なチオ化合物を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記した問題点を解決するために鋭意し、特定構造を有するチオ化合物を光学材料のドーパントとして用いることにより、光学特性が改善されることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

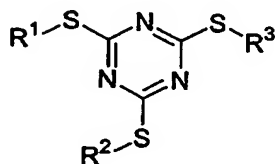
即ち、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> ポリマーからなるマトリクス材料中に下記一般式（1）または（2）で表される化合物を少なくとも 1 種含有する光学材料。

【0009】

一般式（1）

【化 5】



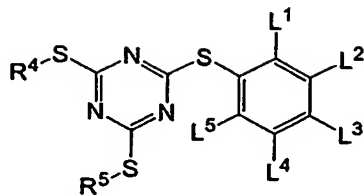
【0010】

式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

【0011】

一般式 (2)

【化6】



【0012】

式中、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 $L^1 \sim L^5$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基を表すが、少なくとも2つはハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基である。

【0013】

<2> 前記一般式 (1) または (2) で表される化合物がフッ素原子を含む<1>に記載の光学材料。

<3> ポリマー光ファイバ用の材料である<1>または<2>に記載の光学材料。

<4> 重合性モノマー、および前記重合性モノマーと異なる屈折率を有する化合物を含む光学部材用重合性組成物であって、前記重合性モノマーと異なる屈折率を有する化合物が上記一般式 (1) または (2) で表される化合物である光学部材用重合性組成物。

<5> 重合開始剤を含む<4>に記載の光学部材用重合性組成物

<6> <4>または<5>に記載の光学部材用重合性組成物を重合して、屈折率の大きさに分布を有する屈折率分布領域を形成してなる光学部材。

<7> 前記屈折率分布領域が、屈折率の大きさが断面の中央から外側に向かっ

て変化する領域である<6>に記載の光学部材。

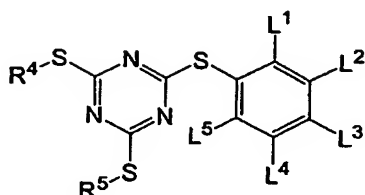
<8> <6>または<7>に記載の光学部材を延伸してなる光ファイバ。

<9> 下記一般式(2)で表されるチオ化合物。

【0014】

一般式(2)

【化7】



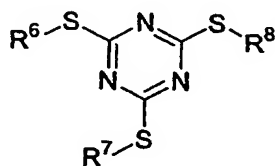
【0015】

式中、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表し、L¹~L⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基を表すが、少なくとも2つはハロゲン原子または置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基である。

【0016】

<10> 下記一般式(3)で表されるチオ化合物。

【化8】



【0017】

式中、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい分岐鎖状のアルキル基を表す。

【0018】

<11> フッ素原子を含む<9>または<10>に記載のチオ化合物。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書において、「光学材料」とは、例えば光ファイバ、光導波路等の光導性素子類、スチールカメラ用、ビデオカメラ用、望遠鏡用、眼鏡用、プラスチックコンタクトレンズ用、太陽光集光用等のレンズ類、凹面鏡、ポリゴン等の鏡類、ペンタプリズム類等のプリズム類等の光学部材の作製に用いられる材料のことをいう。また、本発明の光学部材用重合性組成物を用いることによって得られる光学部材とは、例えば光ファイバ、光導波路等の光導性素子類、スチールカメラ用、ビデオカメラ用、望遠鏡用、眼鏡用、プラスチックコンタクトレンズ用、太陽光集光用等のレンズ類、凹面鏡、ポリゴン等の鏡類、ペンタプリズム類等のプリズム類が挙げられる。中でも、光導性素子類、レンズ類、鏡類に用いられるのが好ましく、光ファイバ、光導波路、レンズ類に用いられるのがより好ましい。

まず、本発明の光学部材用重合性組成物について説明する。

【0020】

[光学部材用重合性組成物]

本発明の重合性組成物は、重合性モノマーと、該重合性モノマーの重合を開始させる重合開始剤と、連鎖移動剤と、前記モノマーの屈折率と異なる屈折率を有する化合物（以下、「屈折率上昇剤」または「ドーパント」という場合がある）とを含有する。本発明では、ドーパントとして、トリアジン骨格を有する新規な化合物を用いることによって、重合により作製される光学部材の光学特性を改善している。本発明の重合性組成物は、屈折率の大きさに分布を有する屈折率分布型光学部材の製造に用いることができる。

以下、各々の材料について詳細に説明する。

【0021】

(重合性モノマー)

本発明において、重合性モノマーとしては、プロペン酸およびその誘導体のエステルを主成分とするのが好ましい。前記プロペン酸およびその誘導体には、アクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステル（以下、双方を含めて（メタ）

アクリル酸エステル類という)が含まれる。ここで、主成分とするとは、光学的性能を損なわない限りにおいて、他のモノマーを含んでいてもよいことを意味し、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類系モノマーとスチレン、マレイミド化合物等の共重合体などの組成をとってもよいことを意味する。(メタ)アクリル酸エステル類の少なくとも一部の水素が重水素で置換されていると、C-H伸縮振動に起因する光伝送損失を軽減できるので好ましい。また、フッ素原子で置換されている(メタ)アクリル酸エステル類を用いると、フッ素置換されていないモノマーの共重合体との間で屈折率差を大きく持たせやすく、その結果屈折率分布構造を形成し易いので好ましい。以下に、本発明に使用可能な、(メタ)アクリル酸エステル類の具体例を列挙するが、以下の具体例に限定されるものではない。

【0022】

(a) フッ素不含メタクリル酸エステルおよびフッ素不含アクリル酸エステル
メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジフェニルメチル、トリシクロ[5・2・1・0^{2,6}]デカニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート等；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸フェニル等；

(b) 含フッ素アクリル酸エステルおよび含フッ素メタクリル酸エステル
2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート等；が例示される。

【0023】

前記(メタ)アクリル酸系エステル以外の重合性モノマーを用いてもよい。以下に、本発明に使用可能な他の重合性モノマーの具体例を列挙するが、以下の具

体例に限定されるものではない。

(c) スチレン系化合物

スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等；

(d) ビニルエステル類

ビニルアセテート、ビニルベンゾエート、ビニルフェニルアセテート、ビニルクロロアセテート；

(e) マレイミド類

N-n-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド；

等が例示される。

【0024】

本発明の重合性組成物では、(メタ)アクリル酸エステル類の一種または二種以上を重合性モノマーの主成分として用いる。(メタ)アクリル酸エステル類は、単量体の全質量中50質量%以上であるのが好ましく、60質量%以上であるのがより好ましく、70質量%以上であるのがさらに好ましく、すべてが(メタ)アクリル酸エステル類であることが最も好ましい。

【0025】

本発明の重合性組成物では、後述する特定のドーパントを用いるので、好ましい重合性モノマーは、ドーパントを含有する組成物が無添加の組成物と比較して、またはこれを共重合成分として含む共重合体がこれを含まない重合体と比較して、屈折率差が大きくなるものである。また、重合性モノマー中のC-H結合は、光導波材の光伝送損失を増大させる要因となるので、C-H結合の水素原子がフッ素原子で置換された、C-F結合を含む重合性モノマーを用いるのが好ましい。具体的には、前述のフッ素不含メタクリル酸エステル、フッ素不含アクリル酸エステル、もしくは含フッ素(メタ)アクリル酸エステルとフッ素不含(メタ)アクリル酸エステルとの混合物が好ましい。さらには、C-H伸縮振動の低倍音吸収による損失を低減させるために、上記モノマーの重水素置換体がより好ましい。

【0026】

(重合開始剤)

本発明の重合性組成物は、モノマーの種類等によっては電子線照射などで硬化させることができるが、屈折率分布の付与や重合反応などの制御を考えると、前記重合性モノマーの重合を開始させる重合開始剤を含有することが好ましい。重合開始剤としては、用いるモノマーや重合方法に応じて適宜選択することができるが、過酸化ベンゾイル (BPO)、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート (PBO)、ジ-*t*-ブチルパーオキシド (PBD)、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート (PBI)、*n*-ブチル 4, 4, ビス (*t*-ブチルパーオキシ) バラレート (PHV) などのパーオキサイド系化合物、または 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2, 3-ジメチルブタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルヘキサン)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2, 3, 3-トリメチルブタン)、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、3, 3'-アゾビス (3-メチルペンタン)、3, 3'-アゾビス (3-メチルヘキサン)、3, 3'-アゾビス (3, 4-ジメチルペンタン)、3, 3'-アゾビス (3-エチルペンタン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、ジエチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、ジ-*t*-ブチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などのアゾ系化合物が挙げられる。なお、重合開始剤は 2 種類以上を併用してもよい。

【0027】

(連鎖移動剤)

本発明の重合性組成物は、連鎖移動剤を含有しているのが好ましい。前記連鎖移動剤は、主に重合体の分子量を調整するために用いられる。前記連鎖移動剤については、併用する重合性モノマーの種類に応じて、適宜、種類および添加量を選択することができる。各モノマーに対する連鎖移動剤の連鎖移動定数は、例え

ば、ポリマーハンドブック第3版(J. BRANDRUPおよびE. H. IMMERGUT編、JOHN WILEY & SON発行)を参照することができる。また、該連鎖移動定数は大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊を参考にして、実験によっても求めることができる。

【0028】

例えば、重合性モノマーとしてメチルメタクリレートを用いた場合は、連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類(n-ブチルメルカプタン、n-ペンチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等)、チオフェノール類(チオフェノール、m-ブロモチオフェノール、p-ブロモチオフェノール、m-トルエンチオール、p-トルエンチオール等)などを用いるのが好ましく、中でも、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンのアルキルメルカプタンを用いるのが好ましい。また、C-H結合の水素原子が重水素原子で置換された連鎖移動剤を用いることもできる。

なお、前記連鎖移動剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0029】

(ドーパント：屈折率上昇剤)

本発明の重合性組成物は、前記重合性モノマーと異なる屈折率を有する化合物(以下、「ドーパント」という場合がある)を含有する。前記ドーパントは屈折率上昇剤とも称され、これを含有する組成物が無添加の組成物と比較して、またはこれを共重合成分として含む共重合体がこれを含まない重合体と比較して、屈折率が上昇する性質を有するものをいう。その屈折率差は、0.001以上であるのが好ましい。

【0030】

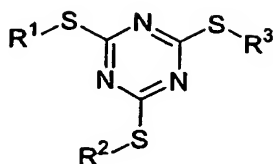
本発明では、前記ドーパントとして、下記一般式(1)または(2)で表されるトリアジン骨格を有するチオ化合物を用いる。前記チオ化合物をドーパントとして用いることにより、プラスチック光学部材の屈折率を容易に調整できるとともに、伝送損失を小さくできる。特に、前記チオ化合物は、後述する界面ゲル重合法において屈折率の分布を形成するのに適している。

まず、一般式 (1) について詳述する。

【0031】

一般式 (1)

【化9】



【0032】

式 (1) 中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。好ましくは炭素原子数 (以下C数) が 1～24 であり、より好ましくはC数が 1～10 であり、さらに好ましくはC数が 1～6 であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、分岐鎖状の場合は、硫黄原子に近い側より分岐しているのが好ましい。 $R^1 \sim R^3$ の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*i*-プロピル、*i*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、*t*-オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、2-ヘキシルデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、オクチルシクロヘキシルが挙げられる。但し、ここで $R^1 \sim R^3$ が表すアルキル基とは、重合性基を含まないものを指す。 R^1 、 R^2 および R^3 が特開平 2-268170 号公報や特開 2002-255945 号公報で示されるような重合性基を含む場合、重合性基がエチレン性不飽和モノマーと重合して共重合体を形成してしまう屈折率の制御に用いることが困難となる。

【0033】

また、 $R^1 \sim R^3$ は、置換基 (但し、重合性基を除く) を有していてもよく、好ましい置換基としては、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、置換もしくは無置換のアルキル基 [好ましくはC数が 1～24 であり、より好ましくは 1～10 であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、*i*-プロピル、*i*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、*t*-オクチル、デシル、ドデシル、テトラ

デシル、2-ヘキシルデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、オクチルシクロヘキシル]、置換していても縮環していてもよいアリール基（好ましくはC数6～24、例えばフェニル、4-メチルフェニル、3-シアノフェニル、2-クロロフェニル、2-ナフチル）、置換もしくは無置換で、且つ縮環していてもよい複素環基（好ましくはC数2～24、例えば4-ピリジル、2-ピリジル、2-ピリミジル、2-イミダゾリル、2-チアゾリル）、アルコキシ基〔好ましくはC数1～24、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチルオキシ、メトキシエトキシ、メトキシペンタ（エチルオキシ）〕、アルキルチオ基（好ましくはC数1～24、例えばメチルチオ基、エチルチオ基）、アシルオキシ基（好ましくはC数1～24、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、アルコキシカルボニル基（好ましくはC数2～24、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、およびシアノ基が挙げられる。

【0034】

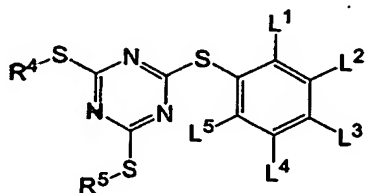
R¹～R³中の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基が挙げられる。

また、R¹～R³中の水素原子の一部または全部が重水素原子で置換されていてもよい。

【0035】

次に一般式（2）について詳述する。

【化10】



【0036】

式（2）中、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立に、置換基（但し、重合性基を除く

）を有していてもよいアルキル基〔好ましくはC数が1～24であり、より好ましくは1～10であり、さらに好ましくは1～6であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、i-プロピル、i-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、2-ヘキシルデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、オクチルシクロヘキシル〕を表す。但し、アルキル基とは、上記R¹～R³と同様に重合性基を含まないものを指し、また、分岐鎖状の場合の好ましい形態もR¹～R³と同様である。

【0037】

また、R⁴およびR⁵は、置換基（但し、重合性基を除く）を有していてもよく、好ましい置換基としては、R¹～R³上の置換基として前述したものが挙げられる。さらにR⁴およびR⁵は、水素原子の一部または全部がフッ素原子によって置換されたものであってもよい。

また、R⁴およびR⁵は、水素原子の一部または全部が重水素原子によって置換されていてもよい。

【0038】

前述したように、光源波長が850 nmの場合、芳香族C-H伸縮振動の低倍音吸収が伝送損失を悪化させる原因となる。前記一般式（2）では、ベンゼン環上の5つの水素原子のうち、少なくとも2つは置換基によって置換されているので、前記原因による伝送損失を低減させることができる。

【0039】

L¹～L⁵は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基（但し、重合性基は除く）、アルコキシ基またはアルキルチオ基を表すが、少なくとも2つはハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基である。アルキル基としては直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、C数は1～24であるのが好ましく、1～10であるのがより好ましく、1～6であるのがさらに好ましい。例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、i-プロピル、i-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、

2-ヘキシルデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、オクチルシクロヘキシルが挙げられる。アルコキシ基の場合、C数は1~24であるのが好ましく、1~10であるのがより好ましく、1~6であるのがさらに好ましい。例えばメトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシが挙げられる。アルキルチオ基の場合、C数は1~24であるのが好ましく、1~10であるのがより好ましく、1~6であるのがさらに好ましい。例えばメチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基が挙げられる。ハロゲン原子の場合、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられるが、耐候性から見てフッ素、塩素あるいは臭素が好ましい。

【0040】

また、 $L^1 \sim L^5$ がアルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基の場合、置換基（但し、重合性基を除く）を有していてもよく、好ましい置換基としては $R^1 \sim R^3$ 上の置換基として前述したものが挙げられる。さらに $L^1 \sim L^5$ 中の水素原子の一部または全部は、フッ素原子によって置換されていてもよい。また、 $L^1 \sim L^5$ 中の水素原子の一部または全部は、重水素原子によって置換されていてもよい。

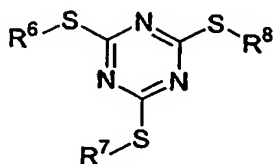
【0041】

次に、一般式(3)で表される本発明のチオ化合物について説明する。下記一般式(3)で表される化合物は、前記一般式(1)の範囲に含まれる。

【0042】

一般式(3)

【化1】



【0043】

一般式(3)において、 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に重合性基を含まない分岐鎖状のアルキル基を表す。分岐鎖状のアルキル基の例としては、イソプロピル基、

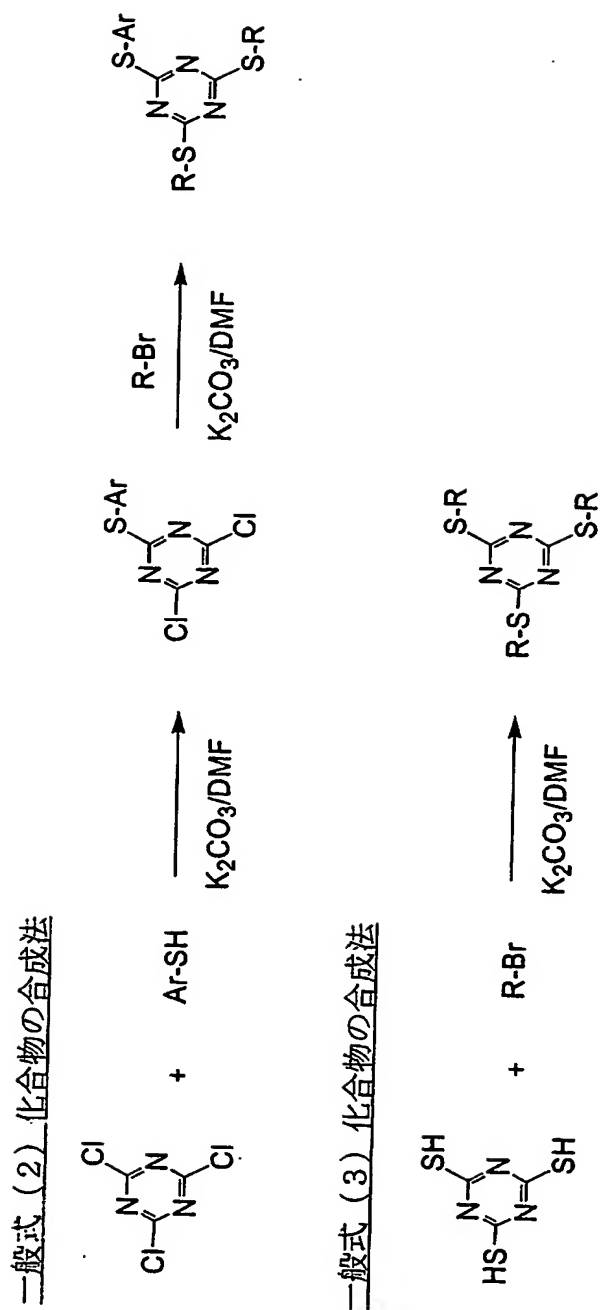
イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、*t*-オクチル基が挙げられる。分岐鎖状のアルキル基は、硫黄原子に近い方から分岐しているものが好ましい。また、置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、 $R^1 \sim R^3$ 上の置換基として上述したものが挙げられる。さらに、(置換基を有する場合にはそれらの置換基も含め) $R^6 \sim R^8$ 中の水素原子の一部もしくは全部が、フッ素原子によって置換されていてもよい。また、 $R^6 \sim R^8$ 中の水素原子の一部もしくは全部が、重水素原子によって置換されていてもよい。

【0044】

前記一般式(2)および(3)でそれぞれ表される化合物は、以下の合成方法によって合成することができる。

【0045】

【化 12】



【0046】

本発明のトリアジン骨格を有するチオ化合物は、チオシアヌル酸とハロゲン体、あるいはシアヌル酸クロリドとチオール体を塩基存在下、反応させることにより得ることができる。チオシアヌル酸に対するハロゲン体の合計使用量、あるいはシアヌル酸クロリドに対するチオール体の合計使用量は3～7.5倍モルが好

ましく、3～4.5倍モルがより好ましい。

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の金属炭酸塩、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N,N-ジメチルアニリン等の第3級アミン、ナトリウムエチラート、カリウムtert-ブチラート等の金属アルコラート類が挙げられる。塩基の使用量はハロゲン体に対して2～5倍モル、好ましくは2～3倍モルである。

反応溶媒は、非プロトン性の極性溶媒を用いることが好ましい。非プロトン性の極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

反応温度は、室温～200℃の範囲であり、好ましくは室温～160℃の範囲である。

また、一般式(2)で表されるトリアジン誘導体の合成では、最初にチオフェノール誘導体をシアヌルクロリドに対して1～1.2倍量加え、室温～60℃で塩基存在下反応させて1置換体を合成した後に、アルキルチオール体を導入する方法をとるのが生成物の収率を高める点で好ましい。

【0047】

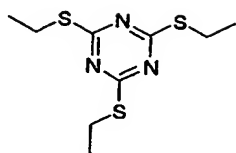
なお、上記合成法は、本発明のトリアジン骨格を有するチオ化合物の製造方法の一例であって、本発明はこれによってなんら限定されるものではない。

【0048】

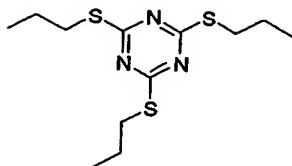
以下に、前記一般式(1)または(2)で表されるチオ化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0049】

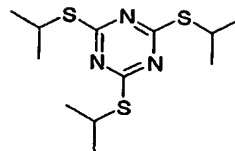
【化13】



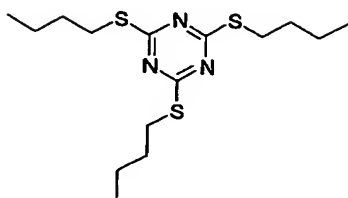
(D-1)



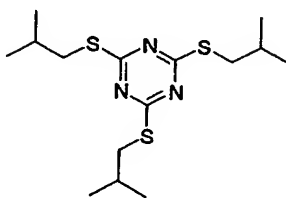
(D-2)



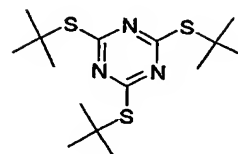
(D-3)



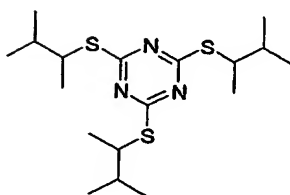
(D-4)



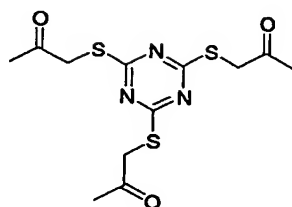
(D-5)



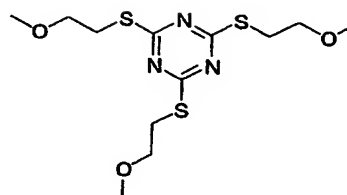
(D-6)



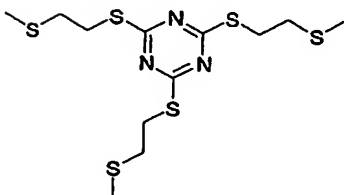
(D-7)



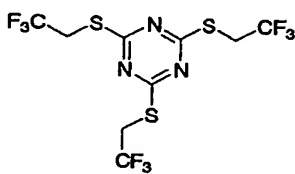
(D-8)



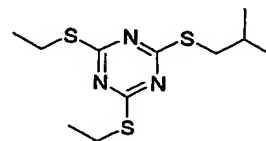
(D-9)



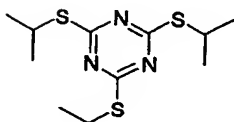
(D-10)



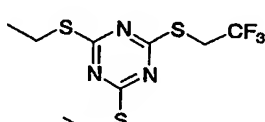
(D-11)



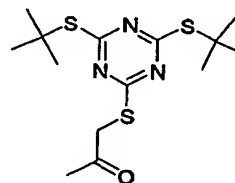
(D-12)



(D-13)



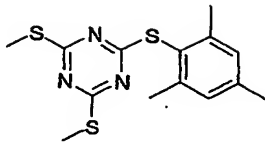
(D-14)



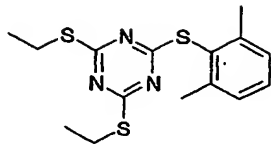
(D-15)

【0050】

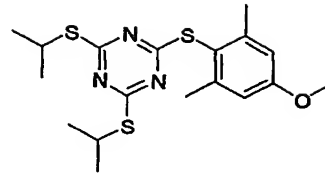
【化14】



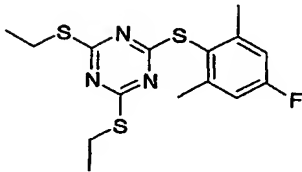
(D-16)



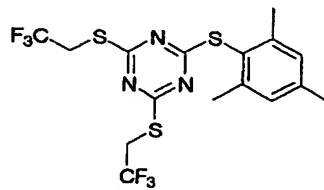
(D-17)



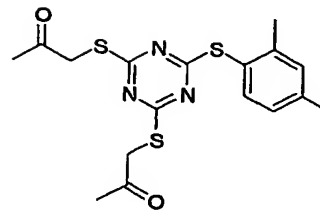
(D-18)



(D-19)



(D-20)



(D-21)

【0051】

本発明の重合性組成物において、ドーパントは2種類以上併用してもよい。

【0052】

本発明の重合性組成物を用いて光学部材を作製する際に、ドーパントの濃度に傾斜を持たせることによって、屈折率分布型の光学部材を作製することができる。ドーパントの濃度に傾斜を持たせる方法としては、後述する界面ゲル重合を利用する方法等がある。

【0053】

本発明の重合性組成物において、各成分の含有割合の好ましい範囲は、その種類に応じて異なり一概に規定することはできないが、一般的には、重合開始剤は、重合性モノマーに対して0.005～0.5質量%であるのが好ましく、0.01～0.5質量%であるのがより好ましい。前記連鎖移動剤は、重合性モノマーに対して0.10～0.40質量%であるのが好ましく、0.15～0.30質量%であるのがより好ましい。また、前記ドーパントは、重合性モノマーに対して1～30質量%であるのが好ましく、1～25質量%であるのがより好ましい。

【0054】

本発明の重合性組成物には、その他、重合時の反応性や光伝送性能を低下させ

ない範囲で、その他のドーパントを添加することができる。例えば、耐候性や耐久性などを向上させる目的で、耐酸化剤や耐光剤などの安定剤を添加することができる。また、光伝送性能の向上を目的として、光信号増幅用の誘導放出機能化合物を添加することもできる。該化合物を添加することにより、減衰した信号光を励起光により増幅することが可能となり、伝送距離が向上するので、光伝送リンクの一部にファイバ増幅器として使用することができる。

【0055】

本発明の重合性組成物に熱および／または光等が供与されると、重合開始剤からラジカル等が発生し、前記重合性モノマーの重合が開始される。本発明の重合性組成物はドーパントを含んでいるので、例えば、後述の界面ゲル重合法のように、重合の進行方向を制御して、ドーパントの濃度に傾斜を持たせることによって、もしくはドーパントの前記重合性モノマーとの共重合比に傾斜を持たせることによって、屈折率分布構造を容易に形成することができる。また、重合性モノマーの重合速度および重合度は、前記重合開始剤および所望により添加される前記連鎖移動剤によって制御され、重合体の分子量を所望の分子量に調整することができる。例えば、得られた重合体を延伸により線引きして、光ファイバとする場合は、分子量を調整することによって延伸時における機械的特性を所望の範囲とすることができ、生産性の向上にも寄与する。

【0056】

以下に、本発明の製造方法を、コア部とクラッド部とを有する屈折率分布型プラスチック光学部材の製造方法に適用した実施の形態について説明する。本実施の形態は、主として2種類あるが、以下の実施形態に限定されるわけではない。

まず、第一の実施形態は、クラッド部用重合性組成物を重合してクラッド部となる円筒管を作製する第1の工程と、前記円筒管の中空部でコア部形成用重合性組成物を界面ゲル重合させることによりコア部となる領域を形成し、コア部およびクラッド部に各々対応する領域からなるプリフォームを作製する第2の工程と、得られたプリフォームを所望の形態に加工する第3の工程とを含むプラスチック光学部材の製造方法である。

次に、第二の実施形態は、クラッド部に相当する、例えばポリフッ化ビニリデ

ン樹脂のような含フッ素樹脂からなる円筒状パイプの中空部でアウターコア用重合性組成物を回転重合により重合して、2層からなる同心円筒状パイプを作製する第1の工程と、前記円筒管のさらに中空部をインナーコア部形成用重合性組成物を界面ゲル重合させることによりインナーコア部となる領域を形成し、クラッド部、アウターコア部およびインナーコア部に各々対応する領域からなるプリフォームを作製する第2の工程と、および得られたプリフォームを所望の形態に加工する第3の工程とを含むプラスチック光学部材の製造方法である。

後者の実施形態においては、2層からなる同心円筒状パイプを作製する際、上記のように段階的ではなく、フッ素樹脂とアウターコア用重合組成物の重合体を溶融共押し出しの方法の一段階で作製してもよい。

【0057】

前記クラッド部あるいはアウターコア部形成用重合性組成物は、重合性モノマー、該重合性モノマーの重合を開始させる重合開始剤、および連鎖移動剤を含有する。次に、前記コア部あるいはインナーコア部形成用重合性組成物は、重合性モノマー、該重合性モノマーの重合を開始させる重合開始剤、連鎖移動剤、および前記一般式(1)または(2)で表される芳香族スルフィド化合物を含有する。前記芳香族スルフィド化合物は、前記モノマーの屈折率と異なる屈折率を有する屈折率調整成分として機能する。前記第一の実施の形態ではクラッド部／コア部形成用、第二の実施の形態ではアウターコア部／インナーコア部形成用の各々の重合性組成物に用いられる重合性モノマーは、互いに等しいのが好ましい(但し、その組成比については同一でなくてもよく、また副成分については等しくなくてもよい)。等しい種類の重合性モノマーを用いることによって、クラッド部／コア部またはアウターコア部／インナーコア部界面における光透過性および接着性を向上させることができる。

【0058】

第二の実施形態では、クラッド部とコア部との間にアウターコア部を形成することによって、クラッド部とコア部との材質の違いによる接着性の低下および生産性の低下などを軽減させている。その結果、クラッド部およびコア部に用いる材料の選択の幅を広げることができる。本実施形態では、クラッド部は疎水性が

高く、且つコア部との屈折率差を大きくすることができる含フッ素樹脂を用いるのが好ましく、具体的には、ポリフッ化ビニリデン樹脂等が好ましい。クラッド部に相当する円筒形状の管は、例えば、市販されているフッ素樹脂を溶融押出しにより、所望の径と厚みのパイプに成形することで作製することができる。さらに、得られたパイプの中空部で上記重合性組成物を回転重合させ、その内壁にアウターコア層を形成することができる。また、その他、前記フッ素樹脂と前記重合性組成物からなる重合体を共押し出しすることによっても同様の構造体を作製することもできる。

【0059】

本発明の重合性組成物を用いて光学部材を作製する際に、屈折率調整成分を用い、その濃度に傾斜を持たせることによっても、屈折率分布型の光学部材を作製することができる。屈折率調整成分の濃度に傾斜を持たせる方法としては、後述する界面ゲル重合を利用する方法等がある。

【0060】

前記クラッド部、アウターコア部およびコア部形成用重合性組成物において、各成分の含有割合の好ましい範囲は、その種類に応じて異なり一概に定めることはできないが、一般的には、重合開始剤は、重合性モノマーに対して0.005～0.5質量%であるのが好ましく、0.01～0.5質量%であるのがより好ましい。前記連鎖移動剤は、重合性モノマーに対して0.10～0.40質量%であるのが好ましく、0.15～0.30質量%であるのがより好ましい。また、前記コア部形成用重合性組成物において、前記屈折率調整成分は、重合性モノマーに対して1～30質量%であるのが好ましく、1～25質量%であるのがより好ましい。

【0061】

前記クラッド部、アウターコア部およびコア部形成用重合性組成物を重合することによって得られるポリマー成分の分子量は、プリフォームを延伸する関係から、重量平均分子量で1万～100万の範囲であることが好ましく、3万～50万であることがさらに好ましい。さらに延伸性の観点で分子量分布（MWD：重量平均分子量／数平均分子量）も影響する。MWDが大きくなると、極端に分子

量の高い成分がわずかでもあると延伸性が悪くなり、場合によっては延伸できなくなることもある。従って、好ましい範囲としては、MWDが4以下が好ましく、さらには3以下が好ましい。

【0062】

前記クラッド部、アウターコア部およびコア部形成用重合性組成物にはそれぞれ、重合時の反応性や光伝送性能を低下させない範囲で、その他の屈折率調整成分を添加することができる。例えば、耐候性や耐久性等を向上させる目的で、耐酸化剤や耐光剤等の安定剤を添加することができる。また、光伝送性能の向上を目的として、光信号増幅用の誘導放出機能化合物を添加することもできる。該化合物を添加することにより、減衰した信号光を励起光により増幅することが可能となり、伝送距離が向上するので、光伝送リンクの一部にファイバ増幅器として使用することができる。

【0063】

次に、前記第一および第二の形態（特に前記第一の実施形態）の各工程について詳細に説明する。

前記第1の工程では、クラッド部に相当する1層の、またはクラッド部およびアウターコア部に相当する2層の中空状（例えば円筒形状）の管を作製する。中空の円筒管の作製方法としては、例えば国際公開WO93/08488号公報に記載されている様な製造方法が挙げられる。具体的には、前記クラッド部形成用重合組成物を円筒形状の重合容器に、またはアウターコア部形成用重合性組成物をフッ素樹脂よりなるパイプ（さらに外側に円筒形状の容器に入れられたもの）に注入し、該重合容器を回転（好ましくは、円筒の軸を水平に維持した状態で回転）させつつ、前記重合性モノマーを重合させることにより、1層（一重）または2層（二重）円筒形状の重合体からなる構造体を作製することができる。重合容器に注入する前にフィルターにより濾過して、組成物中に含まれる塵埃を除去するのが好ましい。また、性能劣化や前工程、後工程の煩雑化などを起こさない限りにおいて、特開平10-293215に記載された原料の粘度調整のように取り扱いやすい様に粘度などの調整やプレ重合を行うことによる重合時間の短縮なども行うことができる。重合温度および重合時間は、用いるモノマーや重合開

始剤によって異なるが、一般的には、重合温度は60～150℃であるのが好ましく、重合時間は5～24時間であるのが好ましい。この時に、特開平8-110419号公報に記載されている様に、原料をプレ重合して原料粘度を上昇させてから行ってもよい。また、重合に使用する容器が回転によって変形してしまうと、得られる円筒管に歪みを生じさせることから、十分な剛性を持つ金属管・ガラス管を用いることが望ましい。

【0064】

前記一重または二重円筒形状の重合体からなる構造体は、コア部（前記第二の実施の形態においてはインナーコア部。以下、「コア部」という場合は「インナーコア部」の意味でもある）の原料となる重合性組成物を注入できるように、底部を有しているのが好ましい。底部は前記円筒管を構成している重合体と密着性および接着性に富む材質であるのが好ましい。また、底部を前記円筒管と同一の重合体で構成することもできる。重合体からなる底部は、例えば、重合容器を回転させて重合する（以下、「回転重合」という場合がある）前もしくは後に、重合容器を垂直に静置した状態で、重合容器内に少量の重合性モノマーを注入し、重合することによって形成することができる。

【0065】

前記回転重合後に、残存するモノマーや重合開始剤を完全に反応させることを目的として、該回転重合の重合温度より高い温度で得られた構造体に加熱処理を施してもよく、所望の中空管が得られた後、未重合の組成物を取り除いてもよい。

【0066】

また、前記第1の工程では、一旦、前記重合性組成物を重合させて重合体を作製した後、押し出し成形等の成形技術を利用して、所望の形状（本実施の形態では一重円筒形状あるいはフッ素樹脂と前記重合性組成物重合体からなる二重（同心）円筒状）の構造体を得ることもできる。

【0067】

前記第2の工程では、前記第1の工程で作製した一重または二重円筒形状の構造体の中空部に、前記コア部形成用重合性組成物を注入し、組成物中の重合性モ

ノマーを重合する。フィルターにより濾過して、組成物に含まれる塵埃を除去するのが好ましい。重合法は重合後の残留物の観点から溶媒等を用いない界面ゲル重合法が特に好ましい。この界面ゲル重合法を用いることで、重合性モノマーの重合は、前記円筒管のゲル効果によって、粘度の高くなった内壁表面から断面の半径方向、中心に向かって進行する。重合性モノマーに前記屈折率調整成分を添加して重合すると、前記円筒管を構成している重合体に対して親和性の高いモノマーが前記円筒管の内壁面に偏在して重合し、外側には屈折率調整成分濃度が低い重合体が形成される。中心に向かうに従って、形成された重合体中の該屈折率調整成分の比率が増加する。このようにして、コア部となる領域内に屈折率調整成分の濃度分布が生じ、この濃度分布に基づいて、連続した屈折率の分布が導入される。

【0068】

上記説明したように、第2の工程において、形成されるコア部となる領域に屈折率の分布が導入されるが、屈折率が互いに異なる部分間は熱挙動も互いに異なるので、重合を一定温度で行うと、その熱挙動の違いからコア部となる領域は、重合反応に対して発生する体積収縮の応答性が変化し、プリフォーム内部に気泡が混入する、もしくはミクロな空隙が発生し、得られたプリフォームを加熱延伸した際に多数の気泡が発生する可能性がある。重合温度が低すぎると、重合効率が低下し、反応終了までに時間がかかってしまい、生産性を著しく損なう。また、重合が不完全となって光透過性が低下し、作製される光ファイバの光伝送能を損なう。一方、初期の重合温度が高すぎると、コア部となる領域の収縮に対して応答緩和できず、気泡発生の傾向が著しい。そのため、モノマーの沸点や生成するポリマーのガラス転移温度 (T_g) を勘案しながら、重合温度と後処理温度を調整して行う。但し、後処理温度はポリマーのガラス転移温度以上となるように選択する。例えば、典型的なメタクリレート系のモノマーを使用した場合には、重合温度は好ましくは、 $60^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ である。また、重合収縮に対する応答性を高めるために加圧した不活性ガス中で重合させることも好ましい。さらに、重合前のモノマーを減圧雰囲気中で脱水・脱気する事でさらに気泡の発生を低減させることができる。

【0069】

重合温度および重合時間は、用いるモノマーによって異なるが、一般的には、重合温度は60～150℃であるのが好ましく、重合時間は5～72時間であるのが好ましい。また、PCT/JP02/08800号公報に記載されている様に重合温度を2段階以上に制御しても良い。具体的には、重合性モノマーとしてメチルメタクリレートを用い、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)を用いた場合は、初期重合温度を100～110℃に48～72時間維持し、その後、120～160℃まで昇温して24～48時間重合するのが好ましく、重合開始剤としてジ-t-ブチルパーオキシドを用いた場合は、初期重合温度を90～110℃に4～48時間維持し、120～160℃まで昇温して24～48時間重合するのが好ましい。なお、昇温は段階的に行っても、連続的に行ってもよいが、昇温にかかる時間は短いほうがよい。

【0070】

重合は、加圧状態で行うのが好ましい(以下、加圧状態で行う重合を「加圧重合」という)。加圧重合を行う場合は、前記重合性組成物を注入した一重または二重円筒形状の構造体を、治具の中空部に挿入して、治具に支持された状態で重合を行うのが好ましい。前記治具は、前記構造体を挿入可能な中空を有する形状であり、該中空部は前記構造体と類似の形状を有しているのが好ましい。本実施の形態では、クラッド部となる構造体が円筒管であるので、前記治具も円筒形状であるのが好ましい。治具は、加圧重合中に前記円筒管が変形するのを抑制するとともに、加圧重合が進むに従ってコア部となる領域が収縮するのを緩和可能に支持する。従って、治具の中空部は、前記一重または二重円筒形状の構造体の外径より大きい径を有し、前記クラッド部となる円筒管を非密着状態で支持するのが好ましい。前記治具の中空部は、前記一重または二重円筒形状の構造体の外径に対して1%～40%だけ大きい径を有しているのが好ましく、10～20%だけ大きい径を有しているのがより好ましい。

【0071】

前記一重または二重円筒形状の構造体を治具の中空部に挿入した状態で、重合容器内に配置することができる。重合容器内において、前記一重または二重円筒

形状の構造体は、円筒の高さ方向を垂直にして配置されるのが好ましい。前記治具に支持された状態で前記円筒管を、重合容器内に配置した後、前記重合容器内を加圧することができる。窒素等の不活性ガスで重合容器内を加圧し、不活性ガス雰囲気下で加圧重合を進行させるのが好ましい。重合時の加圧の好ましい範囲については、用いるモノマーによって異なるが、重合時の圧は、一般的には 0.05～1.0 MPa 程度が好ましい。

【0072】

以上の工程を経て、光学部材のプリフォームを得ることができる。なお、上記第二の実施の形態では、1層のアウトコア部を有する円筒形状のプリフォームの作製方法を示したが、アウトコア部は2層以上であってもよい。また、アウトコア部は、加工によって種々の形態（例えば、延伸によって光ファイバーの形態）となった後は、インナーコア部と一体になり、双方が識別できなくなっているもよい。

【0073】

第3の工程では、作製されたプリフォームを加工して所望の形態の光学部材を得る。例えば、プリフォームを軸方向に垂直にスライスすれば断面が凹凸を有しない円盤状もしくは円柱状のレンズを得ることができる。また、延伸してプラスチック光ファイバを得る。

光ファイバは、第3の工程でプリフォームを加熱延伸して作製することができるが、その加熱温度はプリフォームの材質等に応じて、適宜決定することができる。一般的には、180～250℃中の雰囲気で行われることが好ましい。延伸条件（延伸温度等）は、得られたプリフォームの径、所望のプラスチック光ファイバの径および用いた材料等を考慮して、適宜決定することができる。例えば、線引張力については、特開平7-234322号公報に記載されている様に、熔融したプラスチックを配向させるために10g以上としたり、特開平7-234324号公報に記載されている様に熔融延伸後に歪みを残さないようにするために100g以下とすることが好ましい。また、特開平8-106015号公報に記載されている様に、延伸の際に予備加熱を設ける方法等をとることもできる。以上の方法によって得られるファイバについては、得られる素線の破断伸びや硬

度について特開平7-244220号公報に記載の様に規定することでファイバの曲げや側圧特性を改善することができる。また、特開平8-54521号公報に記載されているように、低屈折率の層を外周に設けて反射層として機能させて、さらに伝送性能を向上させることもできる。

【0074】

第3の工程を経て製造されたプラスチック光ファイバは、そのままの形態で種々の用途に供することができる。また、保護や補強を目的として、その外側に被覆層を有する形態、繊維層を有する形態、および／または複数のファイバを束ねた形態で、種々の用途に供することができる。被覆工程は、例えばファイバ素線に被覆を設ける場合では、ファイバ素線の通る穴を有する対向したダイスにファイバ素線を通し、対向したダイス間に溶融した被覆用の樹脂を満たし、ファイバ素線をダイス間を移動させることで被覆されたファイバを得ることができる。被覆層は可撓時に内部のファイバへの応力から保護するため、ファイバ素線と融着していないことが望ましい。さらにこの時、溶融した樹脂と接することでファイバ素線に熱的ダメージを加わるので、極力ダメージを抑えるような移動速度や低温で延伸できる樹脂を選ぶことも望ましい。この時、被覆層の厚みは被覆材の物性値や素線の引き抜き速度、被覆層の冷却温度による。その他にも、光学部材に塗布したモノマーを重合させる方法やシートを巻き付ける方法、押し出し成形した中空管に光学部材を通す方法等が知られている。

【0075】

得られたファイバは、被覆した後に、プラスチック光ファイバケーブルとするのが好ましい。被覆の形態として、被覆材とプラスチック光ファイバ素線の界面が全周にわたって接して被覆されている密着型の被覆の形態、被覆材とプラスチック光ファイバ素線の界面に空隙を有するルース型被覆の形態がある。ルース型被覆では例えば、コネクタとの接続部などにおいて被覆層を剥離した場合、その端面の空隙から水分が浸入して長手方向に拡散されるおそれがあるため、通常は密着型が好ましい。

しかし、ルース型の被覆は、被覆と素線が密着していないので、ケーブルにかかる応力や熱をはじめとするダメージの多くを被覆材層で緩和させることができ

る。素線にかかるダメージを軽減させることができるので、使用目的によっては好ましく用いることができる。水分の伝播については、空隙部に流動性を有するゲル状の半固体や粉粒体を充填すると、端面からの水分伝播を防止できる。さらに、これらの半固体や粉粒体が、耐熱や機械的機能の向上などの水分伝播防止と異なる機能を併せ持つようにすると、高い性能の被覆を形成できる。

ルース型の被覆を行うには、クロスヘッドダイの押出し口ニップルの位置を調整し、減圧装置を加減することで空隙層を作製することができる。空隙層の厚みは前述のニップル厚みと空隙層を加圧／減圧することで調整可能である。

【0076】

さらに、必要に応じて被覆層（1次被覆層）の外周に、さらに被覆層（2次被覆層）を設けてもよい。2次被覆層に難燃剤や紫外線吸収剤、酸化防止剤、ラジカル捕獲剤、昇光剤、滑剤などを含有させてもよく、耐透湿性能を満足する限りにおいては、1次被覆層に含有させることも可能である。

なお、難燃剤については臭素を始めとするハロゲン含有の樹脂や添加剤や燐含有のものがあるが、毒性ガス低減などの安全性の観点で、難燃剤として金属水酸化物を加えることが主流となりつつある。金属水酸化物はその内部に結晶水として水分を含んでおり、またその製法過程での付着水が完全に除去できないため、金属水酸化物による難燃性被覆は、対透湿性被覆（1次被覆層）の外層被覆（2次被覆層）として設けることが望ましい。

また、複数の機能を付与させるために、様々な機能を有する被覆層を積層してもよい。例えば、難燃化以外に、素線の吸湿を抑制するためのバリア層や水分を除去するための吸湿材料、例えば吸湿テープや吸湿ジェルを被覆層内や被覆層間に有することができ、また可撓時の応力緩和のための柔軟性素材層や発泡層等の緩衝材、剛性を挙げるための強化層など、用途に応じて選択して設けることができる。樹脂以外にも構造材として、高い弾性率を有する繊維（いわゆる抗張力繊維）および／または剛性の高い金属線等の線材を熱可塑性樹脂に含有すると、得られるケーブルの力学的強度を補強することができることから好ましい。

抗張力繊維としては、例えば、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維が挙げられる。また、金属線としてはステンレス線、亜鉛合金線、銅線など

が挙げられる。いずれのものも前述したものに限定されるものではない。その他に保護のための金属管の外装、架空用の支持線や、配線時の作業性を向上させるための機構を組み込むことができる。

【0077】

また、ケーブルの形状は使用形態によって、素線を同心円上にまとめた集合ケーブルや、一列に並べたテープ心線といわれる態様、さらにそれらを押え巻やラップシースなどでまとめた集合ケーブルなど用途に応じて選ぶことができる。また、本発明によって得られる光ファイバを用いたケーブルは、軸ずれに対して従来の光ファイバに比べて許容度が高いため突き合せによる接合でも用いることができるが、端部に接続用光コネクタを用いて接続部を確実に固定することが好ましい。コネクタとしては一般に知られている、PN型、SMA型、SMI型などの市販の各種コネクタを利用することも可能である。

【0078】

本発明の光学部材としての光ファイバ、および光ファイバケーブルを用いて光信号を伝送するシステムには、種々の発光素子、受光素子、他の光ファイバ、光バス、光スターカプラ、光信号処理装置、接続用光コネクタ等で構成される。それらに関する技術としてはいかなる公知の技術も適用でき、例えば、プラスチックオプティカルファイバの基礎と実際（エヌ・ティー・エス社発行），日経エレクトロニクス2001. 12. 3号110頁～127頁「プリント配線基板に光部品が載る，今度こそ」，IEICE TRANS. ELECTRON., VOL. E84-C, No.3, MARCH 2001, p.339-344「High-Uniformity Star Coupler Using Diffused Light Transmission」，エレクトロニクス実装学会誌 Vol.3, No.6, 2000 476頁～480ページ「光シートバス技術によるインタコネクション」等の他、特開平10-123350号、特開2002-90571号、特開2001-290055号等の各公報に記載の光バス；特開2001-74971号、特開2000-329962号、特開2001-74966号、特開2001-74968号、特開2001-318263号、特開2001-311840号等の各公報に記載の光分岐結合装置；特開2000-241655号等の公報に記載の光スターカプラ；特開2002-62457号、特開2002-101044号、特開20

01-305395号等の各公報に記載の光信号伝達装置や光データバスシステム；特開2002-23011号等の公報に記載の光信号処理装置；特開2001-86537号等の公報に記載の光信号クロスコネクトシステム；特開2002-26815号等の公報に記載の光伝送システム；特開2001-339554号、特開2001-339555号等の各公報に記載のマルチファンクションシステム；等を参考にすることができる。

【0079】

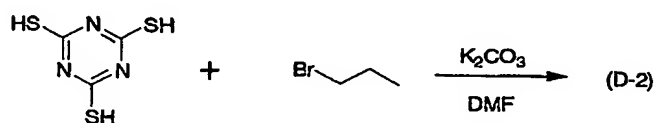
【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0080】

[例1：例示化合物D-2の合成]

【化15】



【0081】

チオシアヌル酸（8.00 g, 45.1 mmol）、1-ブロモプロパン（17.46 g, 0.142 mol）をジメチルホルムアミド（60 ml）に溶解させ、炭酸カリウム（22.5 g, 0.163 mol）を加え、70℃にて4時間攪拌した。反応混合物に水（100 ml）を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。ろ過により、硫酸マグネシウムを除き、減圧下溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマト（溶媒：ヘキサン／塩化メチレン（体積比7／1））にて精製し、D-2（10.0 g、収率：73%）を得た。¹H-NMRおよびFAB-MSにより構造を同定した。また、屈折率も測定した。

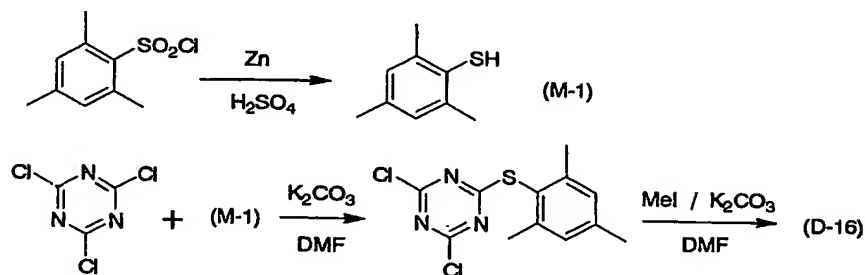
NMR (300MHz、CDCl₃、 δ 、ppm) : 3.10 (t, 2H)、
1.80-1.68 (m, 2H)、1.04 (t, 3H)。

屈折率=1.58 (測定波長: 589nm 温度: 23℃)

【0082】

[例2: 例示化合物D-16の合成]

【化16】



【0083】

《中間体M-1の合成》

2-メシチレンスルホニルクロリド (98.1g、0.448mol) をテトラヒドロフラン (530ml) に溶解し、氷 (90g)、水 (90g) を加えた後、濃硫酸 (61.2ml) を加えた。氷冷下、亜鉛 (102.15g、1.562mol) を少しずつ加えた後、8時間加熱還流した。セライトろ過によって不溶物を除いた後、溶媒を減圧留去した。粗生成物を減圧蒸留により精製し (本留: 72℃ (2mmHg))、M-1 (56.04g、収率: 82%) を得た。

【0084】

《D-16の合成》

メチル酸クロリド (6.00g、32.5mmol)、M-1 (5.19g、34.1mmol) をジメチルホルムアミド (50ml) に溶解させ、炭酸カリウム (8.97g、65.0mmol) を加え、50℃にて3時間攪拌した。反応混合物にヨードメタン (9.69g、68.3mmol) と炭酸カリウム (17.94g、130mmol) を加え、80℃にて5時間攪拌した。反応混合物に水 (100ml) を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を硫酸マグネシウムを加え乾燥した。ろ過により、硫酸マグネシウムを除き、減圧下溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマト (溶媒: ヘキサン/塩化メチ

レン（体積比 10/1 → 5/1）にて精製し、D-16（6.41 g、収率：61%）を得た。

NMR（300 MHz、CDCl₃、 δ 、ppm）： 6.90（s, 2H）、3.13（s, 6H）、2.25（s, 3H）、2.19（s, 6H）。

D-16 屈折率 = 1.65 （測定波長：589 nm 温度：23℃）

【0085】

[例 3]

予定するプリフォームの外径に対応する内径を有する十分な剛性を持った内径 22 mm および長さ 600 mm の円筒状の重合容器に、モノマー（重水素化メチルメタクリレート（MMA-d₈）（重合禁止剤としてのヒドロキノンモノメチルエーテルを除去し、水分を 80 ppm 以下まで除去したもの））溶液を重合開始剤として、過酸化ベンゾイル（BPO）をモノマー溶液に対して 0.5 質量%、連鎖移動剤として n-ラウリルメルカプタンをモノマー溶液に対して 0.28 質量% 配合した混合溶液を所定量注入した。上記モノマー混合溶液の注入された重合容器を、80℃湯浴中に入れ、震盪を加えながら 2 時間予備重合を行った。その後、該重合容器を 80℃下にて水平状態（円筒の高さ方向が水平となる状態）に保持し、3000 rpm にて回転させながら 3 時間加熱重合した。その後、100℃で 24 時間熱処理し、上記共重合体からなる円筒管を得た。

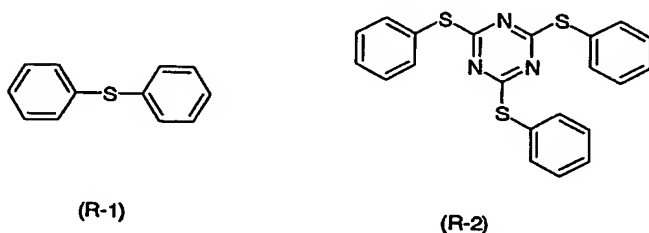
【0086】

次に、コア部の原料であるモノマー（MMA-d₈（上記同様に、重合禁止剤としてのヒドロキノンモノメチルエーテルを除去し、水分を 80 ppm 以下まで除去したもの））と、ドーパントとして本発明に記載の化合物（D-2、D-3 または D-16）または比較化合物（R-1 または R-2）をモノマー溶液に対して 10 質量% 混合した。この混合溶液を、精度 0.2 μ m の四フッ化エチレン製メンブランフィルターで濾過しつつ、作製した円筒管の中空部に濾液を直接注入した。開始剤として、PBD をモノマー混合溶液に対し 0.016 質量%、連鎖移動剤として n-ラウリルメルカプタンをモノマー混合溶液に対し 0.27 質量% 配合した（この系における連鎖移動係数は 0.8）。この混合溶液等を注入した該円筒管を、該円筒管外径に対し 9% だけ広い内径を持つガラス管内に挿

入した状態で、加圧重合容器に垂直に静置した。その後、加圧重合容器内を窒素雰囲気置換した後、0.6 MPaまで加圧し、100℃で、48時間加熱重合した。その後、加圧状態を維持しながら120℃で、24時間加熱重合および熱処理して、プリフォームを得た。

【0087】

【化17】



【0088】

得られたプリフォームには、重合完了時に体積収縮による気泡の混入はなかった。このプリフォームを230℃の熱延伸により線引きし、直径約700～800 μmのプラスチック光ファイバを製造した。延伸工程において、プリフォームには気泡の発生は観察されず、安定して300mのファイバを得ることができた。

得られたファイバの光伝送損失値（光源波長：650 nm，850 nm）を表1に示す。

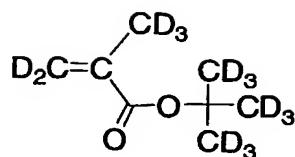
【0089】

〔例4〕

クラッド部およびコア部の作製に用いたモノマーとして、MMA-d8（上記同様に、重合禁止剤としてのヒドロキノンモノメチルエーテルを除去し、水分を80 ppm以下まで除去したもの）と以下に示す重水素化モノマー tBMA-d14を1：1（質量比）で混合したものを使用した。また、ドーパントは例3で用いた化合物（D-2、D-3、D-16、R-1、またはR-2）をモノマー溶液に対して10質量%添加した。それ以外は、例3と同様の方法で光ファイバを作製した。

【0090】

【化18】



tBMA-d14

【0091】

得られたプリフォームには、重合完了時に体積収縮による気泡の混入はなかった。このプリフォームを230℃の熱延伸により線引きし、直径約700～800 μmのプラスチック光ファイバを製造した。延伸工程において、プリフォームには気泡の発生は観察されず、安定して300mのファイバを得ることができた。

得られたファイバの光伝送損失値（光源波長：650 nm，850 nm）を表2に示す。

【0092】

【表1】

モノマー	ドーパント	伝送損失 [dB/km] (光源波長: 650 nm)	伝送損失 [dB/km] (光源波長: 850 nm)
MMA-d8	D-2	99	199
MMA-d8	D-3	97	198
MMA-d8	D-16	102	200
MMA-d8	R-1	103	710
MMA-d8	R-2	100	880

【0093】

【表 2】

モノマー	ドーパント	伝送損失 [dB/km] (光源波長: 650nm)	伝送損失 [dB/km] (光源波長: 850nm)
MMA-d8/tBMA-d14(1:1)	D-2	98	201
MMA-d8/tBMA-d14(1:1)	D-3	99	199
MMA-d8/tBMA-d14(1:1)	D-16	99	200
MMA-d8/tBMA-d14(1:1)	R-1	105	725
MMA-d8/tBMA-d14(1:1)	R-2	101	800

【0094】

表1・表2にみられるように、本発明のトリアジン骨格を有するチオ化合物をドーパントとして使用した場合は、それ以外の化合物(R-1, R-2)を用いた場合と比較して、いずれの光源波長(特に850nm)においても伝送損失が抑制されたファイバが得られることがわかる。

【0095】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、光伝送損失が小さい光学部材を作製可能な、光学材料、光学部材用重合性組成物および製造方法を提供できる。また、本発明によれば、光伝送損失が小さい光学部材を提供することができる。さらに、本発明によれば、光学部材に利用される屈折率上昇剤として有用な新規なチオ化合物を提供することができる。

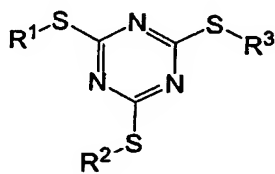
【書類名】 要約書

【要約】

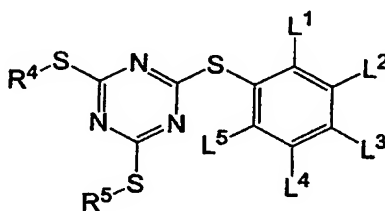
【課題】 光伝送損失が小さい光学部材を製造可能な光学部材用重合性組成物を提供する。

【解決手段】 重合性モノマーおよび前記重合性モノマーと異なる屈折率を有する化合物を含む光学部材用重合性組成物であって、前記重合性モノマーと異なる屈折率を有する化合物が一般式(1)または(2)で表される化合物である光学部材用重合性組成物である。式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵はそれぞれ置換基を有してよいアルキル基であり、L¹~L⁵はそれぞれ、水素原子または所定の置換基であるが、少なくとも2つは所定の置換基である。

【化1】



一般式(1)



一般式(2)

【選択図】 なし

特願 2003-000522

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社